

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C02F 1/00, 1/70, B01J 23/42		A2	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 98/37024
		(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:	27. August 1998 (27.08.98)
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP98/00112</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 10. Januar 1998 (10.01.98)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: 197 06 590.2 20. Februar 1997 (20.02.97) DE 197 47 673.2 29. Oktober 1997 (29.10.97) DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): SOLVAY DEUTSCHLAND GMBH [DE/DE]; Hans-Böckler-Allee 20, D-30173 Hannover (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): VAN SANTEN, Rutger [NL/NL]; Kalmanstraat 12, NL-1817 HX Alkmaar (NL). KLESING, Armin [DE/DE]; Lindenstrasse 21b, D-21335 Lüneburg (DE). NEUENFELDT, Gerhard [DE/DE]; Zum Finkenbergr 11, D-31629 Estorf (DE). OTTMANN, Alfred [DE/DE]; Theodor-Heuss-Ring 15, D-30627 Hannover (DE).</p> <p>(74) Anwalt: LAUER, Dieter; Solvay Pharmaceuticals GmbH, Hans-Böckler-Allee 20, D-30173 Hannover (DE).</p>		<p>(81) Bestimmungsstaaten: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, GM, GW, HU, ID, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), carnisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG).</p> <p>Veröffentlicht <i>Ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts.</i></p>	
(54) Title: METHOD FOR REMOVING CHLORATE IONS FROM SOLUTIONS			
(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR ENTFERNUNG VON CHLORATIONEN AUS LÖSUNGEN			
(57) Abstract			
<p>The invention relates to a method for removing chlorate ions from solutions by means of catalytic treatment in the presence of hydrogen. According to the invention a rhodium and/or platinum catalyst is used. The choice of catalyst carrier depends on the amount of coadsorbents contained in the solution. The carrier material, which may be oxidic or non-oxidic, should also be easily wettable.</p>			
(57) Zusammenfassung			
<p>Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Entfernung von Chlorationen aus Lösungen, durch katalytische Behandlung in Gegenwart von Wasserstoff. Erfindungsgemäß wird ein Rhodium- und/oder Platinkatalysator verwendet. Die Wahl des Katalysatorträgermaterials richtet sich nach der Menge der in der Lösung enthaltenen Coadsorbentien. Das Trägermaterial, das oxidisch oder nichtoxidisch sein kann, soll außerdem gut benetzbar sein.</p>			

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäß dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Gambia	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republi	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Verfahren zur Entfernung von Chlorationen aus Lösungen

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Entfernung von Chlorationen aus Lösungen, durch katalytische Behandlung an einem Edelmetallkatalysator in Gegenwart von Wasserstoff.

Aus WO 96/07617 ist bekannt, daß Halogensauerstoffverbindungen, die als Nebenprodukte der oxidativen Wasseraufbereitung gebildet werden und in geringen Konzentrationen im Wasser enthalten sind, durch katalytische Behandlung an einem Edelmetallkatalysator in Gegenwart von Wasserstoff entfernt werden können.

Als Katalysator wird hier Palladium auf einem oxidischen Träger verwendet, wobei die Porosität und Abriebfestigkeit das Auswahlkriterium für das Trägermaterial sind.

Die JP-PS 63-514 beschreibt ein Verfahren zur Verminderung der Anreicherung von Chlorationen in Salzlösungen der Chloralkalielektrolyse, indem die zirkulierende Salzlösung in Gegenwart von Wasserstoff über eine Katalysator-Schicht geleitet wird.

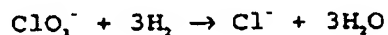
Als Katalysator werden Metalle oder Metalloxide der 8. Nebengruppe des PSE verwendet.

Aussagen über den Einfluß des Trägermaterials auf die katalytische Wirksamkeit der Metalle können dieser Schrift nicht entnommen werden.

Die Aufgabe der Erfindung besteht darin, ein katalytisches Verfahren zur Entfernung von Chlorationen aus Lösungen, die anionische Coadsorbenzien enthalten, unter Verwendung eines modifizierten Edelmetallkatalysators bereitzustellen.

Es wurde gefunden, daß zur Entfernung von Chlorationen aus Lösungen, die außerdem noch Coadsorbenzien enthalten, sowohl die Art der katalytischen Aktivkomponente als auch das Trägermaterial bedeutsam sind, wobei durch gezielte Wahl des Trägermaterials in Abhängigkeit von der Menge, der in der zu behandelnden Lösung enthaltenen Coadsorbenzien, dies umfaßt ebenfalls die pH-Abhängigkeit, die Effektivität des Verfahrens vom gewählten Trägermaterial beeinflußt werden kann.

Erfindungsgemäß wird die Lösung, die neben den zu entfernenden Chlorationen anionische Coadsorbenzien enthält, in Gegenwart von Wasserstoff an einem geträgerten Rhodium- und/oder Platinkatalysator, behandelt. Dabei erfolgt der katalytische Abbau des Chlorats zu Chlorid gemäß der Gleichung:



Die Reaktionsgeschwindigkeit hängt sowohl von der Menge des zur Verfügung stehenden Wasserstoffgases, der Temperatur, dem pH-Wert, der Art des Katalysators als auch von dem Trägermaterial ab.

Als Trägermaterial im Sinne der Erfindung sind anorganische Materialien zu verstehen, die sowohl oxidisch als auch nichtoxidisch sein können, z. B. ZrO_2 , SiC , Aktivkohle.

Es ist ebenfalls im Sinne der Erfindung, die Oberfläche des anorganischen Trägermaterials gegebenenfalls zu modifizieren, z. B. durch Silylierung, Fluorierung, Reduktion oder Oxidation.

Bei der Wahl des Trägermaterials ist zu beachten, daß die Porosität des Trägermaterials kein Auswahlkriterium ist.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß das Trägermaterial eine bestimmte effektive Elektronegativität aufweisen muß. Weiterhin muß das Trägermaterial gut benetzbar sein.

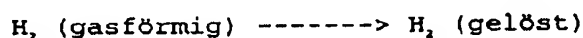
Als Coadsorbenzien im Sinne der Erfindung sind z. B. Chloride, Bromide, Hydroxide, Sulfate und Phosphate zu verstehen, wobei diese Aufzählung keine Einschränkung sein soll.

Als Lösungen im Sinne der Erfindung sind chlorathaltige Abwässer, Prozeßwässer und Salzlösungen der Chloralkali-Elektrolyse zu verstehen, hierbei bestehen keine Einschränkungen bezüglich der abbaubaren Chloratkonzentrationen.

Erfindungsgemäß wird die Lösung bei einem pH-Wert von 1 bis 10, vorzugsweise 1 bis 6, und/oder einer Temperatur <100 °C, vorzugsweise 40 bis 90 °C und/oder einem Druck von 1 bis 30 bar, vorzugsweise 2 bis 15 bar über einen geträgerten Rhodium- und/oder Platinkatalysator geführt.

Das Verfahren kann diskontinuierlich oder kontinuierlich durchgeführt werden.

Bei erhöhten Chloratkonzentrationen in der zu behandelnden Lösung (>100 mg/l) ist die Verwendung eines Dreiphasenreaktors zweckmäßig. Dabei wird der benötigte Wasserstoff durch Stoffübergang



für die Reaktion zur Verfügung gestellt.

Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, im Dreiphasenreaktor ein Katalysatorfestbett zu verwenden, da hierbei die me-

chanische Belastung des Katalysators geringer ist als in einem bewegten Katalysatorbett, der Katalysatorabrieb wird somit minimiert. Dies ist auch aus ökonomischer Sicht bei Verwendung eines Edelmetallkatalysators wichtig. Ein geeigneter Dreiphasenreaktor mit Katalysatorfestbett ist z. B. ein Trickle-Bett-Reaktor.

Es wurde überraschend gefunden, daß die chemische Reaktion bei der Chloratzerstörung nicht durch die Dissoziation sondern bei Chloratkonzentrationen im Spurenbereich (ppm) durch die Adsorption des Chlorates limitiert wird. Bei hohen Konzentrationen wird die Reaktion durch die Desorption der Reaktionsprodukte limitiert.

Bei der Auswahl der katalytischen Aktivkomponente wurde gefunden, daß ein Katalysator der Rhodium und/oder eine Rhodiumverbindung enthält, für die Chloratreduktion besonders geeignet ist.

Beim Vergleich verschiedener Edelmetallkatalysatoren (gleiches Trägermaterial, gleicher Metallgehalt in Massen %) ergibt sich die folgende Aktivitätsreihenfolge:

$Rh > Pt > Pd$.

Es ist aus Journal of Catalysis, 136, pp 161 - 169, 1992 bekannt, daß der Einfluß eines oxidischen Trägermaterials auf eine katalytische Reaktion in der Gasphase (CO-Hydrierung auf geträgertem Ru-Katalysator) mit einer effektiven Elektronegativität (EN) des Trägermaterials nach dem Sanderson-Konzept korreliert werden kann.

Tabelle 1:

Effektive Elektronegativität von Trägermaterialien (geometrisches Mittel der Allred und Rochow Atom-Elektronegativitäten)

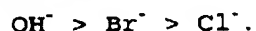
Trägermaterial	EN
SiC	2,06
ZrO ₂	2,45
Al ₂ O ₃	2,49
Aktivkohle	2,5
Graphit	2,5

Eine einfache Übertragung dieses Konzeptes auf Reaktionen in wäßriger Phase ist so nicht möglich, da die Ionizität und die Benetzbarkeit des Trägermaterials berücksichtigt werden müssen.

Es wurde gefunden, daß für das erfindungsgemäße Verfahren zur katalytischen Chloratreduktion, die Aktivität des Systems Rh/Träger mit abnehmender effektiver Elektronegativität des Trägermaterials zunimmt, wenn geringe Mengen an Coadsorbenzien vorliegen. Mit zunehmender effektiven Elektronegativität des Trägermaterials nimmt der inhibierende Einfluß der Coadsorbenzien auf die katalytische Chloratreduktion ab, wobei zusätzlich die Ionizität des Trägermaterials berücksichtigt werden muß. Somit ist bei der Auswahl eines geeigneten Trägermaterials für die katalytische Chloratreduktion die Coadsorbenzienkonzentration in der zu behandelnden Lösung entscheidend für die Effektivität des Verfahrens.

Es muß zusätzlich berücksichtigt werden, daß verschiedene anionische Coadsorbenzien sich unterschiedlich stark auf die katalytische Chloratreduktion auswirken: Hydroxidionen haben einen größeren Einfluß als Bromidionen und diese wiederum einen größeren Einfluß als Chloridionen.

Beim Vergleich dieses Einflusses kann also folgende Reihenfolge festgestellt werden



In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden bei Coadsorbenzienkonzentrationen $< 5 \text{ g/l}$ Chlorid Trägermaterialien mit einer effektiven Elektronegativität $< 2,2$ verwendet.

Bei einer Coadsorbenzienkonzentration z. B. $> 5 \text{ g/l}$ Chlorid wird ein Trägermaterial mit einer effektiven Elektronegativität $> 2,2$ verwendet, zusätzlich ist hierbei ein weiteres Kriterium für die Wahl des Trägermaterials der Wert der Differenz der Elektronegativitäten der im Trägermaterial enthaltenen Atome, also die Ionizität des Trägers. Erfindungsgemäß muß er < 1 sein, wenn die Coadsorbenzienkonzentration $> 5 \text{ g/l}$ Chlorid ist.

Es wurde weiterhin gefunden, daß, wenn die zu behandelnde Lösung eine Coadsorbenzienmenge $< 5 \text{ g/l}$ Chlorid aufweist, sich als Katalysator mit dem besten Chloratabbauergebnis Rh/SiC erweist. Bei Coadsorbenzienmengen $> 5 \text{ g/l}$ Chlorid erwies sich Rh mit Aktivkohle als Trägermaterial als Katalysator mit den besten Chloratabbauwerten. Erhöhte Temperatur und erhöhter Wasserstoffdruck wirken sich günstig auf die katalytische Chloratreduktion aus.

Es wurde weiterhin gefunden, daß die benötigte Menge des katalytisch aktiven Edelmetalls niedriger ist, als aus dem bekannten Stand der Technik zu erwarten war.

Die erfindungsgemäß eingesetzten Rhodium- und/oder Platin-katalysatoren enthalten 0,01 bis 5 Massen-%, vorzugsweise 0,1 bis 2 Massen-% Rhodium bzw. Platin.

Beispiel 2:

Die folgenden Katalysatoren wurden in der katalytischen Chloratreduktion verglichen:

0,5 Massen-% Pt auf SiC-Pulver, 0,5 Massen-% Rh auf SiC-Pulver.

In einem Rührreaktor wurden 500 ml Wasser (pH 4, 70 °C, Normaldruck), das 1000 mg/l Chlorationen enthielt, vorgelegt. Der Wasserstoffeintrag wurde auf 6 l/h eingestellt. Die Katalysatorkonzentration war in beiden Fällen 0,5 g/l. Beide Katalysatoren hatten vergleichbare Teilchengrößen. Bei Benutzung des Katalysators Pt/SiC wurde nach einer Reaktionszeit von 2 Stunden in der Reaktionslösung eine Chloridkonzentration von 100 mg/l gemessen. Bei Benutzung des Katalysators Rh/SiC wurde nach einer Reaktionszeit von 2 Stunden in der Reaktionslösung eine Chloridkonzentration von 150 mg/l gemessen.

Beispiel 3:

300 g Chloralkali-Elektrolyselösung (210 g/l NaCl; 14 g/l Chlorat) wurden in einem Rührreaktor mit 5 g Katalysator (1 Massen-% Rh auf Aktivkohlepulver) bei 70 °C, pH 4 und bei Normaldruck behandelt (Wasserstoffeintrag: 6 l/h). Dabei konnte die Chloratkonzentration auf einen Wert <0,2 g/l gesenkt werden. Auch bei einem Massenstrom von 100 g/h durch den Reaktor blieb die Chloratkonzentration bei einem Wert <0,5 g/l. Auch nach einer Betriebszeit von 800 Stunden konnte keine Katalysatordesaktivierung festgestellt werden.

Beispiel 4:

Der Katalysator 0,5 Massen-% Rh auf SiC-Pulver (Katalysatorkonzentration: 0,5 g/l) wurde in einem Rührreaktor benutzt, um Chlorat (Anfangskonzentration 1000 mg/l in einer wässrigen

Lösung bei 50 °C, pH 2 und bei Normaldruck zu reduzieren (Wasserstoffeintrag: 6 l/h). Im Falle einer reinen Lösung, die nur Natriumchlorat enthielt, wurde eine Abnahme der Chloratkonzentration von 1000 mg/l auf 650 mg/l innerhalb von 2 Stunden gemessen. Enthielt die Chloratlösung zusätzlich 210 g/l NaCl wurde unter den gleichen Reaktionsbedingungen nur eine Abnahme der Chloratkonzentration um 100 mg/l festgestellt.

Beispiel 5:

Der Katalysator 0,5 Massen-% Rh auf ZrO₂ (Katalysatorkonzentration: 2 g/l) wurde in einem Rührreaktor benutzt, um Chlorat (Anfangskonzentration 1000 mg/l) in einer wässrigen Lösung bei 70 °C, pH 4 und bei Normaldruck zu reduzieren. Der Wasserstoffeintrag wurde auf 6 l/h eingestellt. Im Falle einer reinen Lösung, die nur Natriumchlorat enthielt, wurde eine Abnahme der Chloratkonzentration von 1000 mg/l auf 110 mg/l innerhalb von 2 Stunden gemessen.

Enthielt die Chloratlösung zusätzlich 50 g/l NaCl, wurde unter den gleichen Reaktionsbedingungen nur eine Abnahme der Chloratkonzentration auf 450 mg/l festgestellt.

Enthielt die Chloratlösung nicht 50 g/l NaCl sondern 8 g/l NaBr, wurde unter den gleichen Reaktionsbedingungen nur eine Abnahme der Chloratkonzentration auf 730 mg/l festgestellt.

Beispiel 6:

Der Katalysator 0,5 Massen-% Rh auf Graphit (Katalysatorkonzentration: 2 g/l) wurde in einem Rührreaktor benutzt, um Chlorat (Anfangskonzentration 1000 mg/l) in einer wässrigen Lösung bei 50 °C, pH 6 und bei Normaldruck zu reduzieren (Wasserstoffeintrag: 6 l/h). Im Falle einer reinen Lösung,

die nur Natriumchlorat enthielt, wurde eine Abnahme der Chloratkonzentration von 1000 mg/l auf 900 mg/l innerhalb von 2 Stunden gemessen.

Beispiel 7:

Die Reaktionsgeschwindigkeit der katalytischen Chloratreduktion am Katalysator Rh/SiC wurde in einem Rührreaktor bei 70 °C, einer Katalysatorkonzentration von 0,5 g/L, einem Wasserstoffeintrag von 6 l/h bei verschiedenen pH-Werten gemessen. Als Substrat wurde eine reine NaClO₃-Lösung mit einer Anfangschloratkonzentration von 1000 mg/l gewählt. Das Ergebnis ist in Figur 1 zu sehen. Man erkennt eine starke pH-Abhängigkeit der Reaktion, die im sauren Bereich am schnellsten verläuft.

Beispiel 8:

In einem Tickle-Bed-Reaktor wurde eine Salzlösung aus der Chloralkali-Elektrolyse (NaCl: 210 g/l; Chloratgehalt: 17,7 g/l, pH 1,5) bei 50 °C mit Wasserstoff an einem Rh/Aktivkohle-Katalysator umgesetzt. In Abhängigkeit vom Wasserstoffdruck konnte dabei der Chloratgehalt auf folgende Werte abgebaut werden:

1 bar Überdruck H ₂	11,83 g/l
2 bar Überdruck H ₂	7,76 g/l
3 bar Überdruck H ₂	4,15 g/l
4,2 bar Überdruck H ₂	1,35 g/l
4,9 bar Überdruck H ₂	0,62 g/l.

Beispiel 9:

Die Reaktionsgeschwindigkeit der katalytischen Chloratreduktion am Katalysator Rh/Aktivkohle wurde in einem Rührreaktor bei 70 °C, einer Katalysatorkonzentration von 2 g/L, einem

Wasserstoffeintrag von 6 l/h bei verschiedenen Rh-Konzentrationen des Katalysators gemessen. Als Substrat wurde eine reine NaClO_3 -Lösung mit einer Anfangschloratkonzentration von 1000 mg/l gewählt. Es wurden folgende Reaktionsgeschwindigkeiten (Chloridbildung) in Abhängigkeit von der Rh-Konzentration des Katalysators gemessen (bei etwa gleicher Rh-Dispersion):

0,17 Massen-% Rh	95 mg Cl^- /(l*h)
0,41 Massen-% Rh	105 mg Cl^- /(l*h)
0,81 Massen-% Rh	135 mg Cl^- /(l*h)

Die Reaktionsgeschwindigkeit ist also nur in untergeordnetem Maße von der Rh-Konzentration des Katalysators abhängig.

Beispiel 10:

Die Reaktionsgeschwindigkeit der katalytischen Chloratreduktion an Katalysator Rh/Aktivkohle wurde in einem Rührreaktor bei 70 °C, einer Katalysatorkonzentration von 0,5 g/l, einem Wasserstoffeintrag von 6 l/h bei verschiedenen pH-Werten gemessen. Als Substrat wurde eine reine NaClO_3 -Lösung mit einer Anfangskonzentration von 1000 mg/l gewählt. Das Ergebnis ist in Fig. 2 zu sehen. Man erkennt eine deutlich geringere pH-Abhängigkeit der Reaktion im Vergleich zum Katalysator Rh/SiC (Beispiel 7, Fig. 1).

Patentansprüche

1. Verfahren zur Entfernung von Chlorat aus Lösungen, durch katalytische Behandlung an einem Edelmetall-Träger-Katalysator in Gegenwart von Wasserstoff, dadurch gekennzeichnet, daß die Lösung, die neben Chlorat anionische Coadsorbenzien enthält, bei einem pH-Wert von 1 bis 10 und/oder einem Druck von 1 bis 30 bar über einen Rhodium- und/oder Platinträgerkatalysator geführt wird, dessen Trägermaterial der jeweiligen Coadsorbenzienkonzentration angepaßt ist, wobei gilt:

bei einer Coadsorbenzienkonzentration < 5 g/l ist die effektive Elektronegativität des Trägermaterials $< 2,2$;

bei einer Coadsorbenzienkonzentration > 5 g/l ist die effektive Elektronegativität des Trägermaterials $> 2,2$, wobei der Wert der Differenz der Elektronegativitäten der im Trägermaterial enthaltenen Atome < 1 ist.

2. Verfahren zur Entfernung von Chlorat nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktion in einem Dreiphasenreaktor, vorzugsweise in einem Trickle-Bett-Reaktor durchgeführt wird.

3. Verfahren zur Entfernung von Chlorat nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die katalytische Umsetzung bei einem pH-Wert von 1 bis 6 und/oder einem Druck von 2 bis 15 bar und/oder bei einer Temperatur von < 100 °C, vorzugsweise 40 bis 90 °C, durchgeführt wird.

4. Verfahren zur Entfernung von Chlorat nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß als nichtoxidischer Katalysatorträger SiC oder Aktivkohle verwendet wird.

5. Verfahren zur Entfernung von Chlorat nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß als oxidischer Katalysatorträger ZrO_2 verwendet wird.

6. Verfahren zur Entfernung von Chlorat nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß bei einer Coadsorbenzienmenge < 5 g/l Chlorid als Katalysator Rhodium auf Siliciumcarbid verwendet wird.

7. Verfahren zur Entfernung von Chlorat nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß bei einer Coadsorbenzienmenge > 5 g/l Chlorid als Katalysator Rhodium auf Aktivkohle verwendet wird.

8. Verfahren zur Entfernung von Chlorat nach Anspruch 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß ein Katalysator verwendet wird, der 0,01 bis 5 Massen-%, vorzugsweise 0,1 bis 2 Massen-% Edelmetall enthält.

9. Verwendung des Verfahrens nach Anspruch 1 bis 8 zur Entfernung von Chlorationen aus Abwässern, Prozeßwässern oder Salzlösungen der Chloralkalielektrolyse.

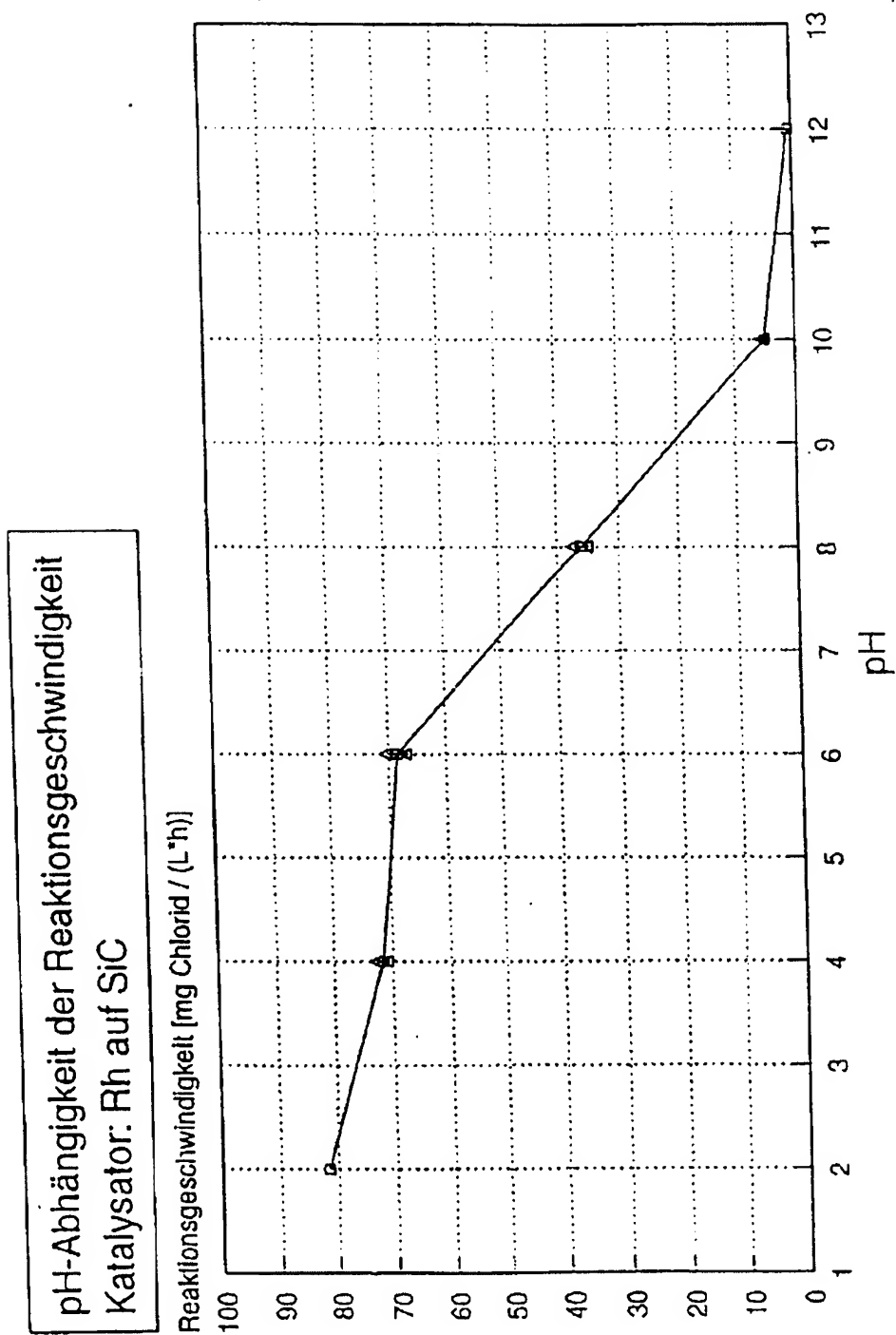


Fig. 1

pH-Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit
Katalysator: Rh auf Aktivkohle

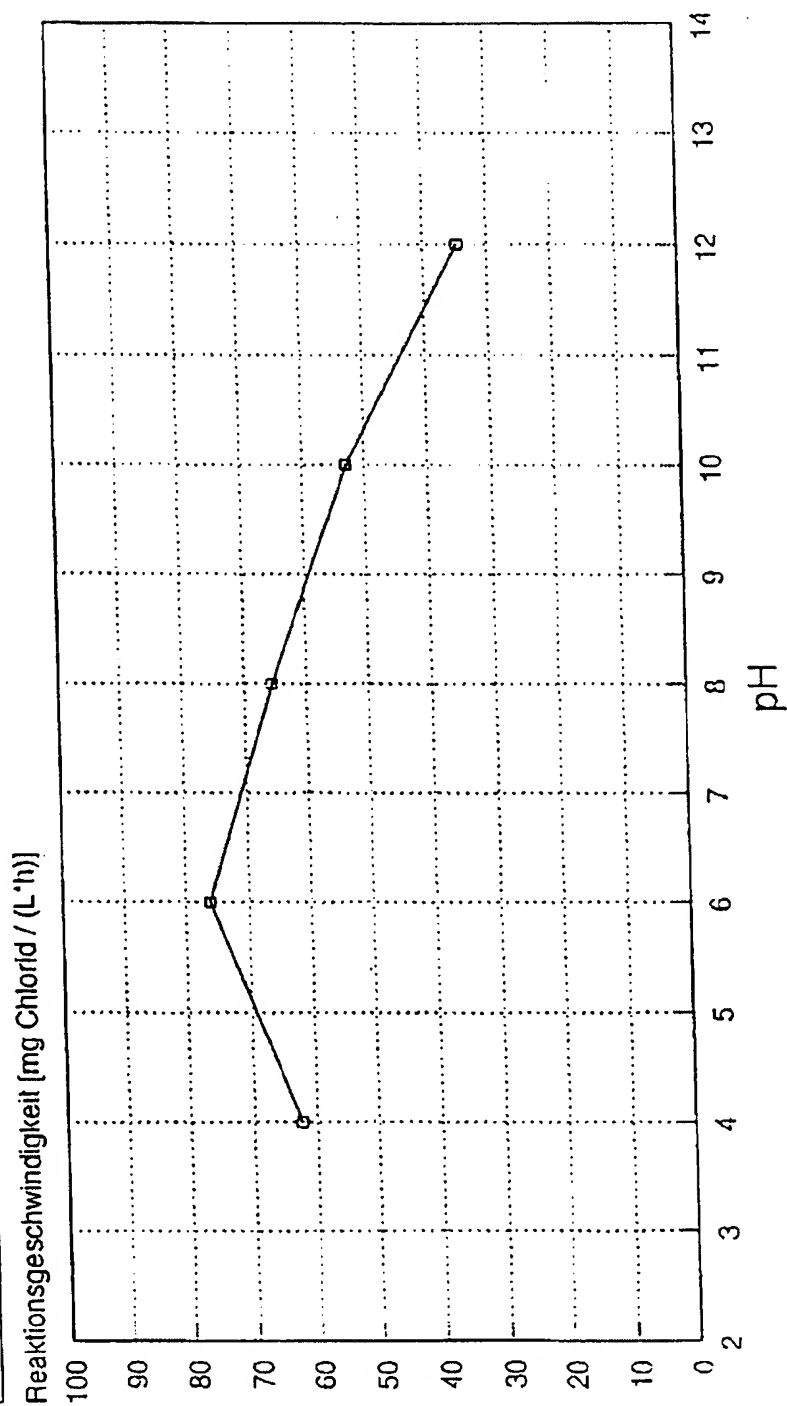


Fig. 2



US006270682B1

(12) **United States Patent**
Santen et al.

(10) **Patent No.:** **US 6,270,682 B1**
(45) **Date of Patent:** **Aug. 7, 2001**

(54) **METHOD FOR REMOVING CHLORATE IONS FROM SOLUTIONS**

(75) **Inventors:** **Rutger Van Santen, Geldrop (NL);**
Armin Klesing, Lueneburg (DE);
Gerhard Neuenfeldt, Estorf (DE);
Alfred Ottmann, Hannover (DE)

(73) **Assignee:** **Solvay Deutschland GmbH, Hannover (DE)**

(*) **Notice:** Subject to any disclaimer, the term of this patent is extended or adjusted under 35 U.S.C. 154(b) by 0 days.

(21) **Appl. No.:** **09/367,265**

(22) **PCT Filed:** **Jan. 10, 1998**

(86) **PCT No.:** **PCT/EP98/00112**

§ 371 Date: **Aug. 13, 1999**

§ 102(e) Date: **Aug. 13, 1999**

(87) **PCT Pub. No.:** **WO98/37024**

PCT Pub. Date: **Aug. 27, 1998**

(30) **Foreign Application Priority Data**

Feb. 20, 1997 (DE) 197 06 590
Oct. 29, 1997 (DE) 197 47 673

(51) **Int. Cl.7** **C02F 1/70**

(52) **U.S. Cl.** **210/757; 210/902**

(58) **Field of Search** **210/668, 757, 210/902**

(56) **References Cited**

U.S. PATENT DOCUMENTS

5,021,388 * 6/1991 Fridex et al. 502/261
5,779,915 * 7/1998 Hecker et al. 210/757

FOREIGN PATENT DOCUMENTS

96/07617 * 3/1996 (WO) .

* cited by examiner

Primary Examiner—Ivars Cintins

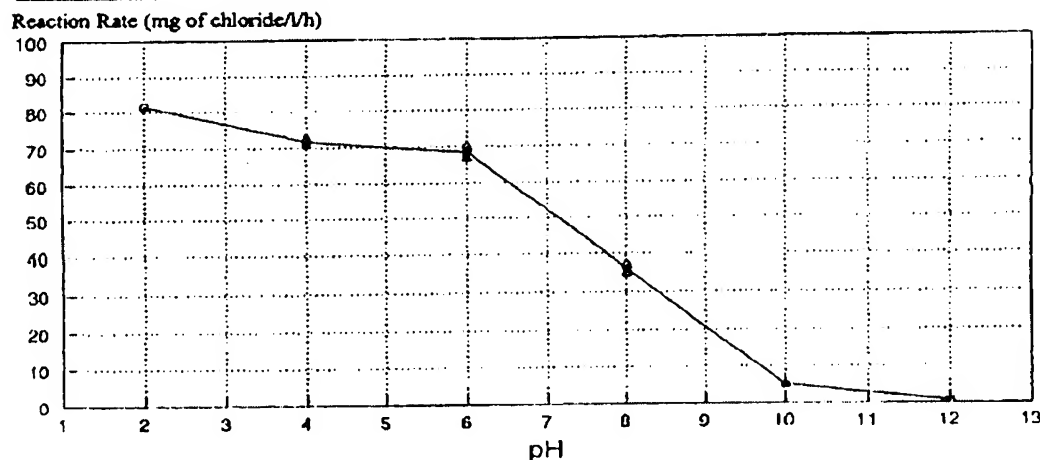
(74) **Attorney, Agent, or Firm—**Crowell & Moring, L.L.P.

(57) **ABSTRACT**

The invention relates to a method for removing chlorate ions from solutions by means of catalytic treatment in the presence of hydrogen. According to the invention a rhodium and/or platinum catalyst is used. The choice of catalyst carrier depends on the amount of chelators contained in the solution. The carrier material, which may be oxidic or non-oxidic, should also be easily wettable.

16 Claims, 2 Drawing Sheets

pH Dependence of the Reaction Rate
Catalyst: Rh on SiC



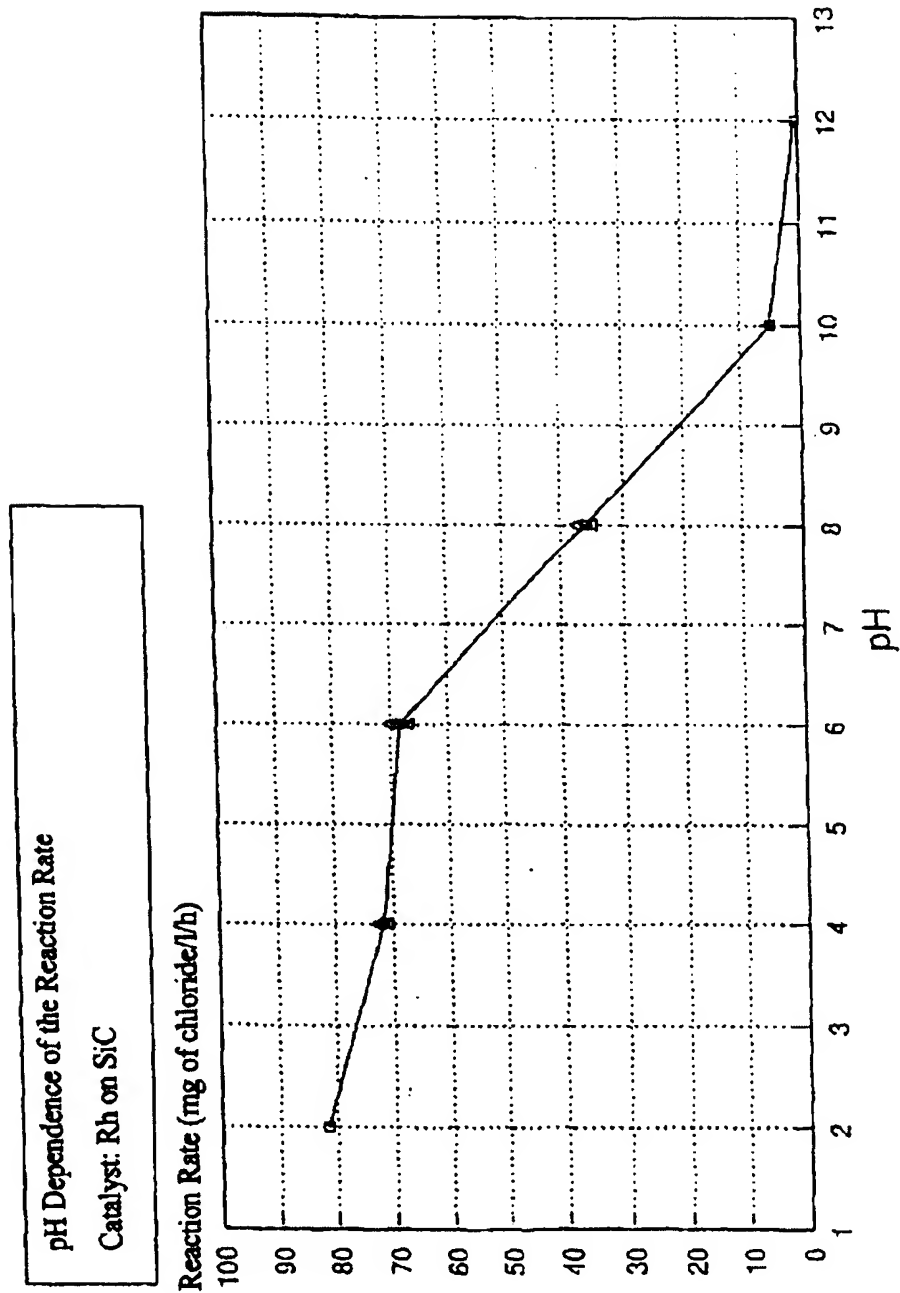


FIG. 1

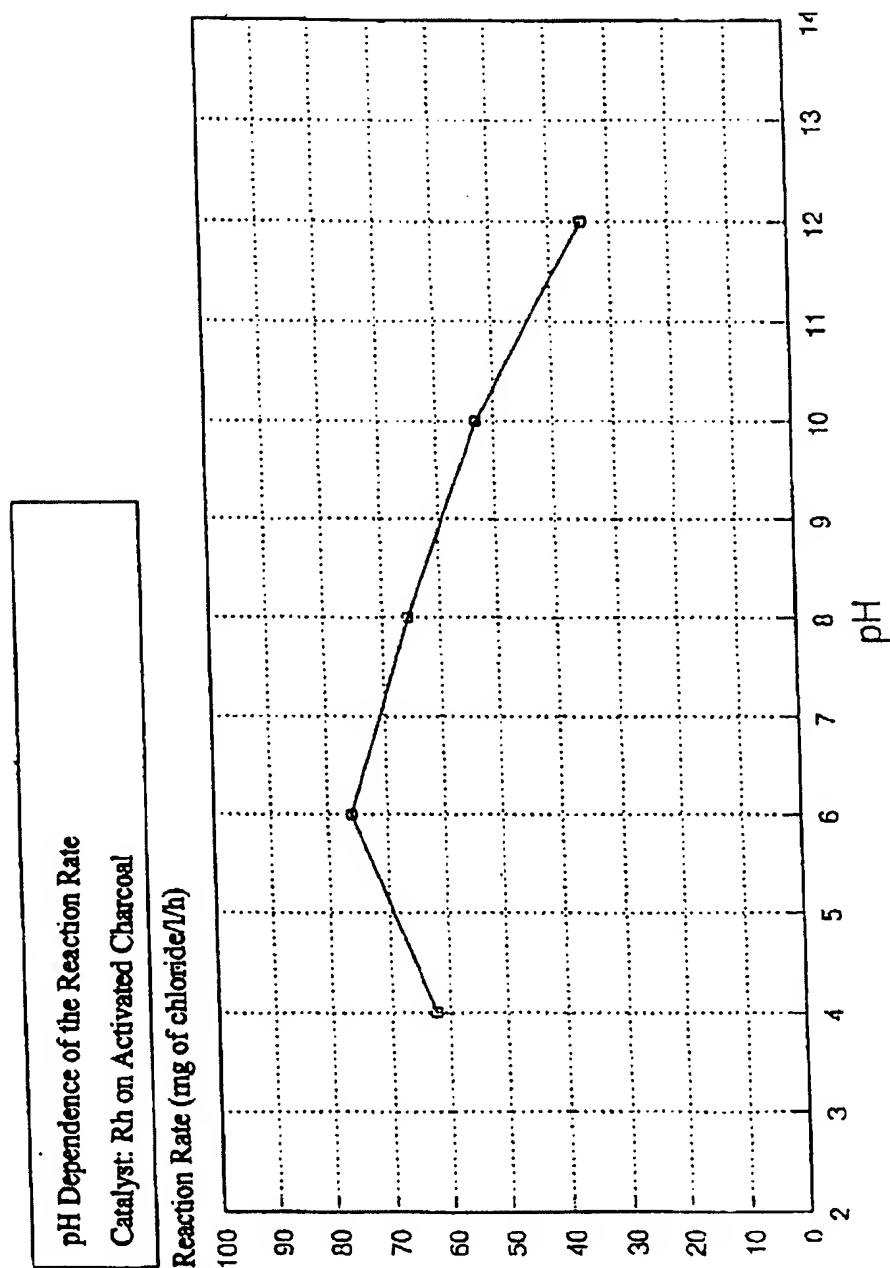


FIG. 2

METHOD FOR REMOVING CHLORATE IONS FROM SOLUTIONS

BACKGROUND OF THE INVENTION

The invention relates to a method for the removal of chlorate ions from solutions by the catalytic treatment at a noble metal catalyst in the presence of hydrogen.

It is known from WO 96/07617, that compounds of halogen and oxygen, which are formed as byproducts of the oxidative treatment of water and are contained in water in small concentrations, can be removed by the catalytic treatment at a noble metal catalyst in the presence of hydrogen.

Palladium on an oxide support is used as catalyst here, the porosity and abrasion resistance forming the criteria for selecting the support material.

The Japanese patent 63-514 describes a method for reducing the accumulation of chlorate ions in salt solutions of the chloralkali electrolysis, in that the circulating salt solution, in the presence of hydrogen, is passed over a catalyst layer.

Metals or metal oxides of the eighth subsidiary group of the periodic table of elements are used as catalyst.

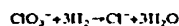
Information concerning the effect of the support material on the catalytic effectiveness of the metals cannot be inferred from this publication.

SUMMARY OF THE INVENTION

It is an object of the invention to make available a catalytic method for the removal of chlorate ions from solutions, which contain anionic co-adsorbates, using a modified noble metal catalyst.

It was found that, for the removal of chlorate ions from solutions, which furthermore contain co-adsorbates, the nature of the active catalytic component as well as the support material are important. The effectiveness of the method can be influenced by the targeted selection of the support material as a function of the amount of the co-adsorbates contained in the solution to be treated, this also including the pH dependence.

Pursuant to the invention, the solution, which contains the chlorate ions to be removed as well as anionic co-adsorbates, is treated in the presence of hydrogen at a supported rhodium and/or platinum catalyst. The chlorate is decomposed catalytically to chloride in accordance with the following equation:



The reaction rate depends on the amount of hydrogen gas available, the temperature, the pH, the nature of the catalyst as well as on the support material.

Within the sense of the invention, support materials are understood to be inorganic materials, which may or may not be oxides, such as ZrO_2 , SiC and activated charcoal.

It is also within the sense of the invention to modify the surface of the inorganic support material, for example, by silylation, fluorination, reduction or oxidation.

When selecting the support material, it should be noted that the porosity of the support material is not one of the criteria for selection.

Surprisingly, it was found that the support material must have a certain effective electronegativity. Moreover, the support material must be readily wettable.

Within the sense of the invention, co-adsorbates are understood to be, for example, chlorides, bromides, hydroxides, sulfates and phosphates, the co-adsorbates not being limited to those listed.

In the sense of the invention, solutions are chlorate containing effluent, process water and salt solutions of chloralkali electrolysis; there are no limitations here with respect to the chlorate concentration, which can be decomposed.

Pursuant to the invention, the solution is passed over a supported rhodium and/or platinum catalyst at a pH of 1 to 10 and preferably of 1 to 6 and/or a temperature of less than 100° C. and preferably of 40° to 90° C. and/or a pressure of 1 to 30 bar and preferably of 2 to 15 bar.

The method can be carried out continuously or discontinuously.

If the solutions to be treated have elevated chlorate concentrations (greater than 100 mg/l), the use of a three-phase reactor is appropriate. For this, the required hydrogen is made available to the reaction by material transfer



It has proven to be advantageous to use a packed bed catalyst in the three-phase reactor. By so doing, the mechanical load on the catalyst is less than in a moving bed catalyst and catalyst abrasion is thus minimized. This is important also from an economic point of view when a noble metal catalyst is used. A suitable three-phase reactor with a packed bed catalyst is, for example, a trickle bed reactor.

Surprisingly, it was found that the chemical reaction leading to the decomposition of the chlorate is limited not at the dissociation but by chlorate concentrations in the trace range (ppm) by the adsorption of the chlorate. At high concentrations, the reaction is limited by the desorption of the reaction products.

While selecting the catalytically-active components, it was found that a catalyst, which contains rhodium and/or a rhodium compound, is particularly suitable for the reduction of chlorate.

When different noble metal catalysts are compared (same support material, same metal content in % by weight), the following activity sequence is obtained: Rh>Pt>Pd.

From the Journal of Catalysis, 136, pages 161 to 169, 1992, it is known that the influence of an oxide support material on a catalytic reaction in the gas phase (hydrogenation of CO on a supported Ru catalyst) can be correlated according to the Sanderson concept with an effective electronegativity (EN) of the support material.

TABLE 1

Effective Electronegativity of Support Materials (Geometric Mean of the Allred and Rochow Atom Electronegativities)	
Support Material	EN
SiC	2.06
ZrO ₂	2.45
Al ₂ O ₃	2.49
Activated Charcoal	2.5
Graphite	2.5

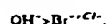
A simple transfer of this concept to reactions in an aqueous phase is not possible, since the ionicity and the wettability of the support material must be taken into consideration.

It has been found that, for the inventive method of catalytically reducing chlorate, the activity of the Rh/support system increases as the effective electronegativity of the support material decreases, if small amounts of co-adsorbates are present. As the effective electronegativity of the support material increases, the inhibiting effect of the co-adsorbates on the catalytic reduction of chlorate

decreases, the ionicity of the support material having to be taken into consideration in addition. Accordingly, when selecting a suitable support material for the catalytic reduction of chlorate, the co-adsorbates concentration in the solution to be treated determines the effectiveness of the method.

In addition, it must be taken into consideration that different anionic co-adsorbates have differently pronounced effects on the catalytic reduction of chlorate. Hydroxide ions have a greater effect than bromide ions and these, in turn, have a greater effect than chloride ions.

When, comparing these effects, the following sequence may be noted:



In a preferred embodiment of the invention, support materials with an effective electronegativity of less than 2.2, are used for co-adsorbate concentrations of a less than 5 g/l of chloride.

For a co-adsorbate concentration of, for example, greater than 5 g/l of chloride, a support material with an effective electronegativity of more than 2.2 is used. In addition, a further criterion for the choice of support material here is the value of the difference of the electronegativities of the atoms, contained in the support material, that is, the ionicity of the support. Pursuant to the invention, it must be less than 1, if the co-adsorbate concentration is greater than 5 g/l of chloride.

It was furthermore found that, if the solution to be treated contains an amount of co-adsorbate corresponding to less than 5 g/l of chloride, Rh/SiC proves to be the catalyst with the best chlorate decomposition result. For co-adsorbate amounts corresponding to more than 5 g/l of chloride, Rh with activated charcoal as support material proved to be the catalyst with the best chlorate decomposition values. Elevated temperatures and increased hydrogen pressures have a favorable effect on the catalytic reduction of chlorate.

It was furthermore found that the required amount of catalytically active noble metal is less than what would have been expected from the known state of the art.

The rhodium and/or platinum catalysts, used pursuant to the invention, contain 0.01 to 5% by weight and preferably 0.1 to 2% by weight of rhodium or platinum.

The catalyst is prepared in a known manner by impregnating or saturating the support with a dissolved rhodium compound or by precipitating a rhodium compound on the support material. Depending on the preparation conditions selected, it is possible to apply the metal compound on the support material in such a manner, that the metal is present only in the outer region of the support material (shell structure). Subsequently, the support catalyst is dried and heat treated in a suitable manner. Usually, the heat treatment is carried at 200° to 1,000° C. under an inert gas.

BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWINGS

FIG. 1 is a graph showing the pH dependence of the reaction rate for a rhodium catalyst on a silicon carbide support; and

FIG. 2 is a graph showing the pH dependence of the reaction rate for a rhodium catalyst on an activated charcoal support.

EXAMPLE

The following examples are intended to explain the invention, without limiting it.

Example 1

The following catalysts were compared in the catalytic reduction of chlorate:

1% by weight of ruthenium on activated charcoal powder, 0.5% by weight of Rh on SiC powder.

To a stirred reactor, 500 ml of water (pH 4, 70° C., atmospheric pressure), which contain 1,000 mg/l of chlorate ions, were added. The inflow of hydrogen was adjusted to 6 l/h. In both cases, the catalyst concentration was 2 g/l. Both catalysts had comparable particle sizes. When the Rh/activated charcoal catalyst was used, the chloride concentration in the reaction solution was found to be 145 mg/l after a reaction time of 1 hour. When the Rh/SiC catalyst was used, the chloride concentration in the reaction solution was found to be 200 mg/l after a reaction time of 1 hour.

Example 2

The following catalysts were compared in the catalytic reduction of chlorate:

0.5% by weight of Pt on SiC powder, 0.5% by weight of Rh on SiC powder

To a stirred reactor, 500 ml of water (pH 4, 70° C., atmospheric pressure), which contained 1,000 mg/l of chlorate ions, were added. The inflow of hydrogen was adjusted to 6 l/h. In both cases, the catalyst concentration was 0.5 g/l. Both catalysts had comparable particle sizes. When the Pt/SiC catalyst was used, the chloride concentration in the reaction solution was found to be 100 mg/l after a reaction time of 2 hours. When the Rh/SiC catalyst was used, the chloride concentration in the reaction solution was found to be 150 mg/l after a reaction time of 2 hours.

Example 3

Chloralkali electrolysis solution (300 g, 210 g/l of NaCl, 14 g/l of chlorate) was treated in a stirred reactor with 5 g of catalyst (1% by weight of Rh on activated charcoal powder) at 70° C., a pH of 4 and at atmospheric pressure (hydrogen inflow: 6 l/h). For this reaction, the chlorate concentration was reduced to a value of less than 0.2 g/l. Even at a mass flow of 100 g/h through the reactor, the chlorate concentration remained at a value of less than 0.5 g/l. Even after an operating time of 800 hours, it was not possible to note any deactivation of the catalyst.

Example 4

The catalyst, 0.5% by weight of Rh on SiC powder (catalyst concentration: 0.5 g/l) was used in a stirred reactor, in order to reduce chlorate (initial concentration: 1,000 mg/l) in an aqueous solution at 50° C., having a pH of 2 and at atmospheric pressure (hydrogen inflow: 6 l/h). In the case of a pure solution, which contained only sodium chlorate, a decrease in the chlorate concentration from 1000 mg/l to 650 mg/l within a period of 2 hours was measured. If the chlorate solution additionally contained 210 g/l of NaCl, a decrease in the chlorate concentration by only 100 mg/l was noted under the same reaction conditions.

Example 5

The catalyst, 0.5% by weight of Rh on ZrO₂ (catalyst concentration: 2 g/l), was used in a stirred reactor, in order to reduce chlorate (initial concentration: 1,000 mg/l) in an aqueous solution at 70° C., having a pH of 4 and at atmospheric pressure. The hydrogen inflow was adjusted to 6 l/h. In the case of a pure solution, which contained only sodium chlorate, a decrease in the chlorate concentration from 1,000 mg/l to 110 mg/l within a period of 2 hours was measured.

If the chlorate solution additionally contained 50 g/l of NaCl, a decrease in the chlorate concentration of only 450 mg/l was noted under the same reaction conditions.

5

If the chlorate solution contained 8 g/l of NaBr instead of 50 g/l of NaCl, a decrease in the chlorate concentration to 730 mg/l was noted under the same reaction conditions.

Example 6

The catalyst, 0.5% by weight of Rh on graphite (catalyst concentration: 2 g/l) was used in a stirred reactor in order to reduce chlorate (initial concentration of 1,000 mg/l) in an aqueous solution at 50° C. having a pH of 6 and at atmospheric pressure (hydrogen inflow: 6 l/h). In the case of a pure solution, which contained only sodium chlorate, a decrease in the chlorate concentration from 1,000 mg/l to 900 mg/l within 2 hours was noted.

Example 7

The reaction rate of the catalytic reduction of chlorate at the Rh/SiC catalyst was measured in a stirred reactor at 70° C., a catalyst concentration of 0.5 g/l, a hydrogen inflow of 6 l/h and different pH values. A pure sodium chlorate solution with an initial concentration of 1,000 mg/l was chosen as substrate. The result can be seen in FIG. 1. A strong pH dependence of the reaction, which proceeds most rapidly in the acidic range, may be noted.

Example 8

A salt solution from the chloralkali electrolysis (NaCl: 210 g/l; chlorate content 17.7 g/l, pH 1.5) was reacted at 50° C. in a trickle bed reactor with hydrogen at an Rh/activated charcoal catalyst. It was possible to reduce the chlorate content to the following values as a function of the hydrogen pressure:

1 bar overpressure H ₂	11.83 g/l
2 bar overpressure H ₂	7.76 g/l
3 bar overpressure H ₂	4.15 g/l
4.2 bar overpressure H ₂	1.35 g/l
4.9 bar overpressure H ₂	0.62 g/l

Example 9

The reaction rate of the catalytic reduction of chlorate at an Rh/activated charcoal catalyst was measured in a stirred reactor at 70° C., a catalyst concentration of 2 g/l and a hydrogen inflow of 6 l/h at different Rh concentrations of the catalyst. A pure sodium chlorate solution, with an initial chlorate concentration of 1,000 mg/l, was selected as substrate. The following reaction rates (chloride formation) were measured as a function of the Rh concentration of the catalyst (at approximately identical Rh dispersions):

0.17% by weight of Rh	95 mg Cl ⁻ /(l/h)
0.41% by weight of Rh	105 mg Cl ⁻ /(l/h)
0.81% by weight of Rh	135 mg Cl ⁻ /(l/h)

The reaction rate therefore depends only to a subordinate extent on the Rh concentration of the catalyst.

Example 10

The reaction rate of the catalytic reduction of chlorate at an Rh/activated charcoal catalyst was measured in a stirred reactor at 70° C., a catalyst concentration of 0.5 g/l and a hydrogen inflow of 6 l/h at different pH values. A pure

6

sodium chlorate solution with an initial chlorate concentration of 1,000 mg/l was selected as substrate. The result can be seen in FIG. 2. The dependence of the reaction on the pH is distinctly less than in the case of the Rh/SiC catalyst (Example 7, FIG. 1).

What is claimed is:

1. A method for removing chlorate ions from a chlorate-containing solution also containing at least one anionic co-adsorbate, said method comprising subjecting the chlorate-containing solution to catalytic hydrogenation with a supported noble metal catalyst comprising at least one noble metal selected from rhodium and platinum in the presence of hydrogen, wherein the catalyst support is selected depending on the concentration of co-adsorbate contained in said chlorate-containing solution such that the support has an electronegativity of less than 2.2 when the co-adsorbate concentration is less than 5 g/liter, and the support has an electronegativity greater than 2.2 when the co-adsorbate concentration is greater than 5 g/liter, and the value of the difference of the electronegativities of the atoms, contained in the support material, being less than 1.
2. A method according to claim 1, wherein the catalytic hydrogenation is carried out at a pH of from 1 to 10.
3. A method according to claim 1, wherein the catalytic hydrogenation is carried out at a pressure of from 1 to 30 bar.
4. A method according to claim 1, wherein said catalytic hydrogenation is carried out in a three-phase reactor.
5. A method according to claim 4, wherein said three-phase reactor is a trickle bed reactor.
6. A method according to claim 1, wherein said catalytic hydrogenation is carried out at a pH from 1 to 6, a pressure of 2 to 15 bar and a temperature of less than 100° C.
7. A method according to claim 6, wherein said temperature is from 40° to 90° C.
8. A method according to claim 1, wherein the catalyst support is not an oxide.
9. A method according to claim 8, wherein the catalyst support is SiC or activated charcoal.
10. A method according to claim 1, wherein the catalyst support is an oxide.
11. A method according to claim 10, wherein the catalyst support is ZrO₂.
12. A method according to claim 1, wherein said chlorate-containing solution also contains chloride ions in an amount less than 5 g/liter, and the supported catalyst is selected to be rhodium on silicon carbide.
13. A method according to claim 1, wherein said chlorate-containing solution also contains more than 5 g/liter of chloride ions, and the supported catalyst is selected to be rhodium on activated charcoal.
14. A method according to claim 1, wherein the supported catalyst contains 0.01 to 5% by weight of noble metal.
15. A method according to claim 14, wherein the supported catalyst contains 0.1 to 2% by weight of noble metal.
16. A method according to claim 1, wherein said chlorate-containing solution is selected from the group consisting of effluent water, process water, and salt solutions from chloralkali electrolysis.

* * * * *